

作者：

Chady Stephan

珀金埃尔默公司

Shelton, CT

利用单颗粒ICP-MS 在反应模式下测定 半导体有机溶剂中的 含铁纳米颗粒

简介

半导体产品中的金属污染使产品品质降低。半导体宽度越小，对金属污染物的容忍度越低。最常见的金属污染是过渡金属元素和碱金属元素。过渡金属元素往往遍布半导体材料中并在表面形成多

种氧化物，其中铁是最常见的污染物。

单颗粒 ICP-MS 已成为纳米颗粒分析的一种常规手段，采用不同的进样系统，能在 100-1000 颗粒数每毫升的极低浓度下对纳米颗粒进行检测、计数和表征。除了颗粒信息，单颗粒 ICP-MS 还可以在未经前级分离的情况下检测溶解态元素浓度¹。许多文献表明单颗粒 ICP-MS 可以在各种基质条件下对纳米颗粒进行测量和表征²⁻⁵，包括化学机械抛光浆料⁶。

众所周知,铁离子 ($^{56}\text{Fe}^+$) 受到等离子体引起的 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 的严重干扰。利用氨气作反应气的动态反应池技术是消除 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对铁离子最高丰度同位素干扰 $^{56}\text{Fe}^+$ 最有效的途径,且只有对 $^{56}\text{Fe}^+$ 的分析才能获得含铁纳米颗粒分析最低的检出限⁷。

本研究将证明利用单颗粒 ICP - MS 在反应模式下测定和表征半导体有机溶剂中的含铁纳米颗粒是切实可行的。

实验部分

试剂可样品前处理

20 nm±5 nm 的氧化铁 (Fe_2O_3) - PVP capped 纳米颗粒购自 NanoComposix. (San Diego, California, USA), 用作质控样。传输效率用 60 nm 金 (Au) 纳米颗粒测定,样品中加入浓度为 50,000 particles/mL (注:传输效率与颗粒大小无关)。溶解态的铁标样 (100, 200 和 300 ppt) 以含 1 %硝酸和适当浓度异丙醇的溶液配制而成。加入硝酸的目的是防止铁离子沉淀,加入异丙醇的目的是为了补偿标样和样品之间离子化效率和传输效率的不同。异丙醇的加入量依样品基质而定。所有纳米颗粒溶液均超声 10 min 后进样分析。

样品包括四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和 90 %环己烷/10 % 丙二醇甲醚 (PGME) 混合液。

仪器条件

本实验使用 PE NexION® 350S ICP-MS, Syngistix 软件中配备纳米应用软件模块 (版本 1.1)。仪器条件见表 1, 样品引入条件根据样品的不同而稍有差异, 雾室之后加入氧气以防锥孔处有碳堆积。其他内容和参数不变。

表 1. NexION 350S ICP-MS 仪器参数

Parameter 参数	Value 数值
Nebulizer 雾化器	PFA, self-aspirating 自吸
Sample Uptake Rate 样品提升速度	0.112 mL/min (TMAH) 0.515 mL/min (cyclohexane, PGME)
Spray Chamber 雾室	PC3
Spray Chamber Temperature 雾室温度	+2 °C
Oxygen Flow 氧气流量	0.05 L/min
Injector 中心管	0.85 mm ID, quartz 石英
RF Power 功率	1600 W
Analyte 分析物	Fe at m/z 56
Reaction Gas 反应气	NH_3
RPq	0.65 (TMAH, cyclohexane, PGME)
Dwell Time 驻留时间	50 μs
Analysis Time 分析时间	60 s

结果与讨论

在分析有机溶剂之前,需要先用含铁纳米颗粒水溶液对仪器性能进行优化。无论水溶液还是有机溶剂都存在 $^{56}\text{Fe}^+$ (ArO^+) 的干扰,需要以 20 nm 氧化含铁纳米颗粒对氨气流速进行优化。记录纳米颗粒和溶解态信号强度平均值,计算信背比 (S/B)。图 1 为氨气优化结果,显示氨气最佳流量为 0.5 - 0.6 mL/min (S/B=260),表明氨气在保持 Fe^+ 信号强度的同时去除 ArO^+ 干扰的效果极佳。后续分析均在氨气流速 0.55 mL/min 进行。

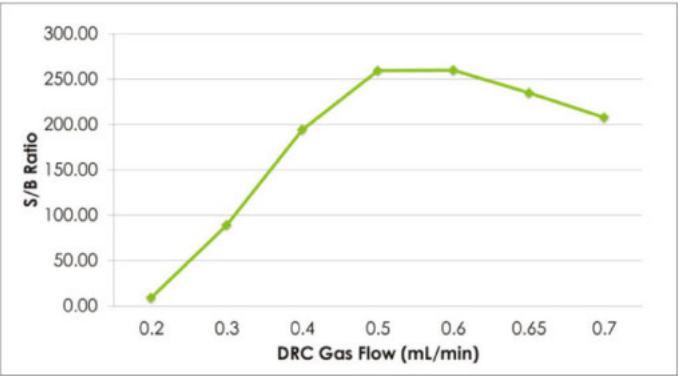


图 1. 以 20 nm 氧化含铁纳米颗粒水溶液对氨气流速优化。

最佳氨气流速确定后,通过 20 nm 氧化含铁纳米颗粒溶液的分析验证了含铁纳米颗粒测定的可行性。图 2 为 50,000 particles/mL 的含铁纳米颗粒的粒径分布。表 2 显示粒径测定平均值与标准值 (20±5 nm) 一致,说明含铁纳米颗粒可以通过单颗粒 ICP-MS 在氨气模式下准确测定。另外测量准确度小于 3 %。

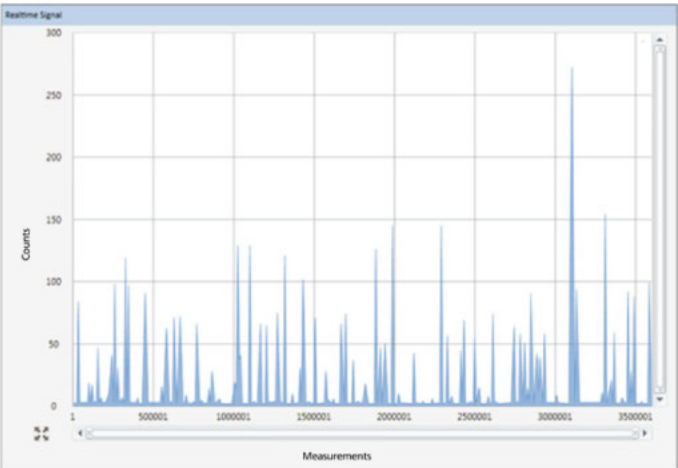


图 2. 20 nm 氧化含铁纳米颗粒在水中的粒径分布。

表 2. 20 nm 氧化含铁纳米颗粒在质量数 56 条件下测定的准确度和精密度。

Replicate	Most Frequent Size (nm)	Mean Size (nm)	Particle Conc. (part/mL)
20 nm Fe ₂ O ₃ - 1	19.6	20.2	50801
20 nm Fe ₂ O ₃ - 2	20.6	20.3	51075
20 nm Fe ₂ O ₃ - 3	19.6	20.1	50862
20 nm Fe ₂ O ₃ - 4	20.1	20.7	50926
Average	20.0	20.3	50916
Std. Dev.	0.47	0.28	117
RSD	2.35 %	1.36 %	0.23 %

为了测定含铁纳米颗粒粒径的检出限，对不含任何含铁纳米颗粒的去离子水，得到背景相当于 13 nm 纳米颗粒。表 3 为 3 次测量的纳米颗粒检出限和同时测定的溶解态铁离子响应值。溶解态铁的低响应值说明 ArO⁺ 在反应模式下被去除，并且样品中铁污染非常少。结果的重现性表明检出限测定值准确，而非随机信号。

表 3. 纳米颗粒水溶液粒径检出限

Replicate	Most Frequent Size (nm)	Mean Size (nm)	Particle Conc. (part/mL)
1	13.7	13.7	0.14
2	13.0	13.4	0.14
3	12.9	12.9	0.14
Average	13.2	13.3	0.14
Std. Dev.	0.44	0.40	< 0.01
RSD	3.30 %	3.03 %	< 0.01

方法可行性确定之后，对溶剂中的含铁纳米颗粒进行了测定。以 10 % 的丙二醇甲醚水溶液为测定背景，测定实时图谱见图 3，未检出任何含铁纳米颗粒。

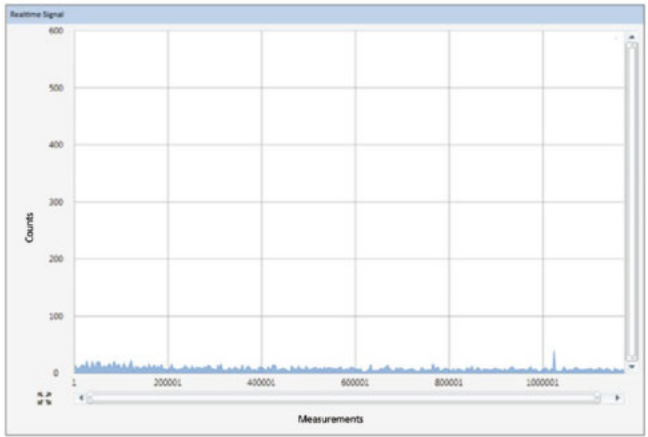


图 3. 10 % 的丙二醇甲醚水溶液实时测定图谱，未检出任何含铁纳米颗粒。

接着分析了 90 % 环己烷/10 % 丙二醇甲醚混合液，实时图谱如图 4 所示，表明检测到大量含铁纳米颗粒。这些纳米颗粒应该来自于环己烷，因为 10 % 的丙二醇甲醚水溶液中未检出任何含铁纳米颗粒（图 3）。结果表明有机溶剂中可以检出含铁纳米颗粒。

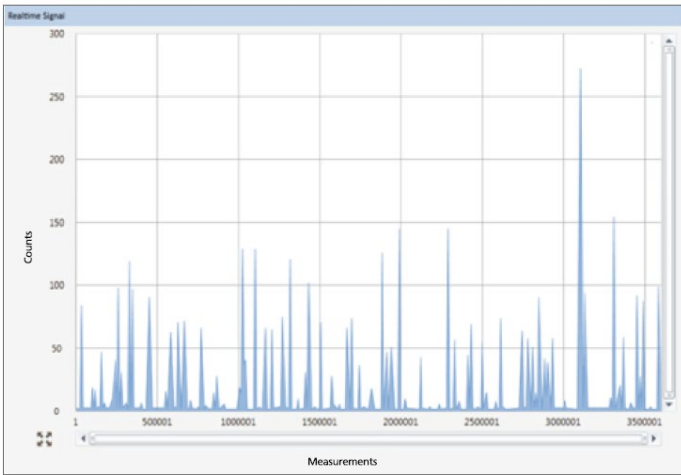


图 4. 90 % 环己烷/10 % 丙二醇甲醚混合液测定图谱，有含铁纳米颗粒检出。

样品三次测定的粒径和浓度结果见表 4，说明了本方法对粒径和颗粒浓度测定结果的重现性良好，即使在纳米颗粒浓度很低的情况下。

表 4. 90 % 环己烷/10 % 丙二醇甲醚混合液中测得含铁纳米颗粒的粒径和浓度。

Replicate	Most Frequent Size (nm)	Mean Size (nm)	Particle Concentration (particles/mL)
1	59.0	92.8	2971
2	60.7	89.8	2929
3	63.0	89.7	2935
Average	60.9	90.8	2945
Std. Dev.	2.01	1.76	22.7
RSD	3.30 %	1.94	0.77

粒径是根据纳米颗粒的密度和组成（铁的质量分数）计算得到的。表 5 结果与表 4 相同，但基于不同的假设：检测到的纳米颗粒是纯铁且来自于不锈钢。由数据可见，粒径差异极小。

表 5. 基于两种不同假设下的 90 % 环己烷/10 % 丙二醇甲醚混合液中的含铁纳米颗粒粒径。

Composition	Sample	Most Frequent Size (nm)	Mean Size (nm)
Metallic Fe Density = 7.87 g/cm ³ Fe Mass Fraction: 100%	1	59.0	92.8
	2	60.7	89.8
	3	63.0	89.7
Stainless Steel Density = 7.70 g/cm ³ Fe Mass Fraction: 70 %	1	67.0	105
	2	68.8	102
	3	71.5	94.9

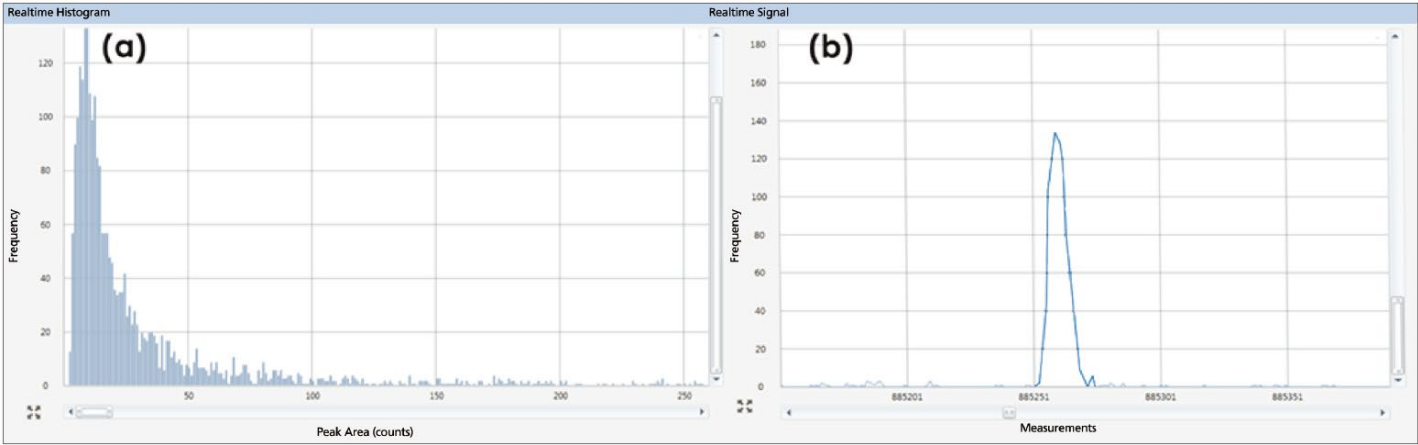


图5. TMAH 中含铁纳米颗粒结果图谱：（a）、粒径分布；（b）、单个含铁纳米颗粒实时信号。

接下来，TMAH 用去离子水稀释 10 倍后上机，结果见图 5 和表 6。图 5a 为粒径分布结果，图 5b 为单个含铁纳米颗粒实时信号（图 5b 中 x-轴被充分放大以显示单个峰）。对于环己烷，三次测定中粒径和浓度结果都很稳定。表 6 为三次样品测定的结果，再次证明本方法测定纳米颗粒粒径和浓度的重现性良好。

为了确定这些纳米颗粒是否来自于不锈钢，对样品中的铬进行分析。如图 6 所示，未检出含铬纳米颗粒，意味着含铁纳米颗粒并不是来自于不锈钢。基于 TMAH 的生产工艺，推断这些是氢氧化亚铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 颗粒。

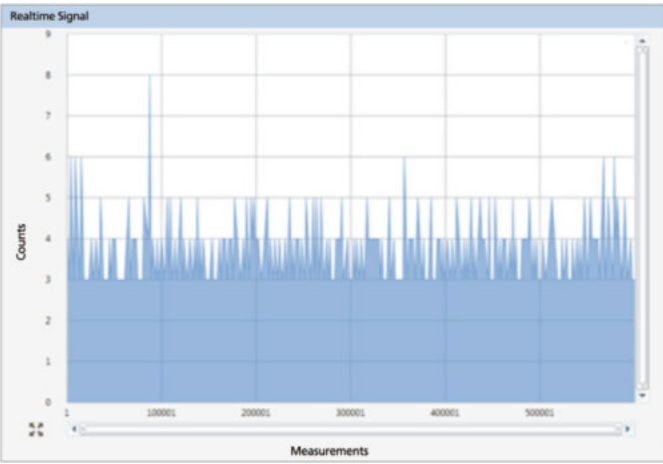


图 6. 含铬纳米颗粒结果图谱。由于未检出含铬纳米颗粒，图 5 中检出的含铁纳米颗粒并非来自于不锈钢。

假设 TMAH 中含有氢氧化亚铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 颗粒，总铁含量就可以通过 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的密度 (3.4 g/cm^3)、铁的质量分数、颗粒直径和颗粒密度计算得到。表 7 为 TMAH 三次重复测定结果，表明总铁测定结果（假设纳米颗粒是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的前提下,由颗粒浓度计算得到）非常精确。

表 6. TMAH 中含铁纳米颗粒粒径和浓度

Sample	Most Frequent Size (nm)	Particle Conc. (particles/mL)	Dissolved Intensity (counts)
1	27.6	43809	0.11
2	26.6	43253	0.08
3	26.9	42617	0.08
Average	27.0	43226	0.09
Std. Dev.	0.513	596	0.02
RSD	1.90 %	1.38 %	19.2 %

表 7. 由 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 到总铁的质量换算

Sample	Mean Size (nm)	Particle Conc. (part/mL)	Mass of individual $\text{Fe}(\text{OH})_2$ particle (g)	Fe Concentration (ppt)
1	41.6	43809	1.28E-16	3.92
2	41.0	43253	1.23E-16	3.71
3	40.0	42617	1.14E-16	3.40
Average	40.9	43226	0.00	3.68
Std. Dev.	0.80	596	7.09E-18	0.262
RSD	1.98 %	1.38 %	5.83 %	7.11 %

结论

本研究表明利用单颗粒 ICP-MS 在反应模式下测定有机溶剂中的含铁纳米颗粒是可行的。在 NexION 350 上，用氨气作为反应气可完全消除 ArO^+ 对 Fe (m/z 56) 的干扰，保证含铁纳米颗粒粒径和浓度测定的准确性。运用反应模式而非碰撞模式是因为反应模式可彻底消除 ArO^+ 而并不显著降低铁的灵敏度。在反应模式下，测得含铁纳米颗粒的粒径检出限为 13 nm，在有机溶剂中低至 3000 个颗粒每毫升浓度下的纳米颗粒可以准确测定其粒径和浓度。后续工作将专注于动态反应模式在其他纳米颗粒测定中的优势。

Consumables Used

Component	Part Number
60 nm Spherical Au Nanoparticles	N8142303 (25 mL)
PerkinElmer Pure-Grade Standard, 1000 ppm	N9303771 (125 mL)
	N9300126 (500 mL)
Sample Tubes	B0193233 (15 mL)
	B0193234 (50 mL)

References

- Stephan, C., Neubauer, K. "Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Understanding How and Why", PerkinElmer white paper, 2014.
- Hadioui, M., Wilkinson, K., Stephan, C. "Assessing the Fate of Silver Nanoparticles in Surface Water using Single Particle ICP-MS", PerkinElmer application note, 2014.
- Donovan, A.R., Shi, H., Adams, C., Stephan, C. "Rapid Analysis of Silver, Gold, and Titanium Dioxide Nanoparticles in Drinking Water by Single Particle ICP-MS", PerkinElmer application note, 2015.
- Neubauer, K., Stephan, C., Kobayashi, K. "Analysis of SQ Nanoparticles in Standard Mode with Single Particle ICP-MS", PerkinElmer application note, 2015.
- Gray, E., Higgins, C.P., Ranville, J.F. "Analysis of Nanoparticles in Biological Tissues using SP-ICP-MS", PerkinElmer application note, 2014.
- Davidowski, L., Stephan, C. "The Characterization of Nanoparticle Element Oxide Slurries Used in Chemical Mechanical Planarization by Single Particle ICP-MS", PerkinElmer application note, 2014.
- Ong, K. "Determination of Impurities in Organic Solvents used in the Semiconductor Industry with the NexION 300/350S ICP-MS", PerkinElmer application note, 2012-2014.

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海张江高科技园区张衡路 1670 号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



欲获悉全球办事处的完整清单，请登录 www.perkinelmer.com/ContactUs

版权所有©2020 珀金埃尔默公司。保留所有权力。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。

012407A_CHN_01 PKI